

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                 |    |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 博士（工学）                                                                                                          | 氏名 | 麻川 明俊 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Formation of Giant Single Crystals of Isotactic Polypropylene via Mesophase<br>（メゾ相経由のアイソタクチックポリプロピレンの巨大単結晶の形成） |    |       |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、汎用性の工業材料であるアイソタクチックポリプロピレン（iPP）を、結晶相とアモルファス相の中間状態（メゾ相）を経由して結晶化させることにより、高融点の巨大単結晶を得ることをめざして、速い温度変化の制御技術、小角・広角放射光 X 線散乱、偏光解消透過光強度測定、光学顕微鏡観察、示差走査熱量測定を用いて研究した結果をまとめたものであり、6 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、研究の背景が述べられている。高分子結晶化の研究を行う上で必要な知識として、古典的な核生成・成長理論および最近の中間状態を経由する高分子結晶化理論の要点がまとめられている。研究を遂行するにあたり中心的な測定手法として用いた X 線散乱法および偏光解消透過光強度測定法の基本原理が述べられている。</p> <p>第 2 章では、本論文の最終目標である iPP の巨大単結晶の前駆体となる iPP のメゾ相の形成過程について調べられている。熔融状態にある iPP がメゾ相に転移するのに必要とされている氷水急冷に匹敵する冷却過程を放射光施設の X 線ビームライン上や光学顕微鏡ステージ上で再現し、メゾ相形成過程のその場観察に世界に先駆けて成功している。その結果、冷却過程において 35℃以下の狭い温度領域で急激にメゾ相の形成が進行することが時分割放射光広角 X 線回折により明らかにされた。また、形成終了時点では iPP のメゾ相は巨視的には透明固体であるにも関わらず、形成過程ではミクロンスケールの密度揺らぎを伴うことが時分割光学顕微鏡観察により明らかにされた。これらの測定結果をもとに、メゾ相の形成は、スピノーダル分解に類似したメカニズムで進行することを示した。</p> <p>第 3 章では、iPP のメゾ相が巨大単結晶の前駆体になる理由を明らかにするため、熔融状態からの安定化エネルギーが結晶状態のそれと比較してどの程度であるかを定量的に調べている。メゾ相からの定速昇温過程（10 ℃/min）における構造変化を時分割広角放射光 X 線回折により追跡し、その成分解析の結果から各温度における、アモルファス相、メゾ相、結晶相の割合を求めている。同じ昇温過程（10 ℃/min）における示差走査熱量測定の結果と X 線回折により求めた成分間の転移の収支を比較することにより、メゾ相の安定化エネルギーが結晶状態の 75%であることを明らかにしている。この結晶状態に近い大きな安定化エネルギーが、第 6 章において巨大単結晶の形成機構を考察する上で重要な役割を果たすことになる。</p> <p>第 4 章では、iPP と同様にメゾ相を形成することが知られているポリブチレン-2,6-ナフタレート（PBN）に対して、第 3 章で用いたのと同様の手法により、その安定化エネルギーが調べられた。その結果、PBN のメゾ相の安定化エネルギーが結晶状態の 70%であることを明らかにしている。異なる高分子であっ</p> |                                                                                                                 |    |       |

|      |        |    |       |
|------|--------|----|-------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 麻川 明俊 |
|------|--------|----|-------|

ても、構造の類似したメゾ相は、結晶状態に対して相対的に近い値の安定化エネルギーを持つことが示された。このことは、結晶性高分子のメゾ相の普遍的特徴を明らかにする上で、重要な知見を与えている。

第5章では、メゾ相を前駆体として iPP の巨大単結晶を得るまでの熱処理過程のうち、主として昇温速度に対する最適条件が調べられている。高分子の結晶化の評価に一般的に用いられる示差走査熱量測定による発熱量や広角 X 線回折による成分解析からは、試料全体の結晶化度の平均値に比例した情報が得られるが、結晶子のサイズに関する知見は得られない。一方、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いれば個々の結晶子のサイズをミクロンスケール以下の領域に至るまで直接評価できるが、昇温過程中的ようなその場観察には適さない。そこで、本章では結晶子サイズの4乗に比例する検出特性を有し、昇温過程中的のその場観察にも対応可能な偏光解消透過光強度測定が結晶子の成長速度の評価法として用いられた。第3章で得られた定速昇温過程における広角 X 線回折の結果と総合することにより、iPP のメゾ相からの結晶化の速度は 100℃付近で最大になるのに対して、結晶子の粗大化速度は融点直下の 150～160℃付近で最大となることを明らかにしている。また、150～160℃付近の温度域を昇温速度 60～80℃/min で通過するとき、結晶子の粗大化速度が最大となるという重要な結果を得ている。

第6章では、第5章で絞り込んだ結晶子の粗大化条件をもとに、結晶子が光学顕微鏡で観察可能な巨視的スケールにまで成長する様子が調べられている。また、得られた巨大単結晶のサイズおよび融点の評価がなされている。第5章では条件探索を目的としていたため、昇温過程で一旦形成した結晶が融解に至るまで定速昇温し続けて観測されたが、実際に結晶を取り出せる形で得るには融解に至るまでのある温度で昇温を止め、定温アニールする必要がある。巨大単結晶を得るのに最適なアニール温度やその温度に至るまでの昇温速度は、結晶子の粗大化速度が最大となる条件近傍であることは確かではあるが、粗大化速度が最大となる条件が必ずしも質の高い単結晶を得る条件とは一致しない。なぜなら、単位体積中の結晶子の密度が結晶子のサイズに比して高すぎると結晶子どうしが接触し、単結晶の質を低下させるとともに接触以降の成長を阻害するからである。本章では、第5章で得られた条件近傍で、孤立した巨大単結晶が得られる条件が精査されている。その結果、昇温速度 75℃/min、164℃で 24 時間定温アニールすることで長軸が約 30 μm、短軸が約 3 μm の笹葉状の巨大単結晶を得ている。得られた結晶の融点は 183℃であり、iPP の通常の球晶が示す融点（165℃）に比べて約 20℃も高く、iPP の平衡融点（186.2℃）に迫る値を示した。また、融点から見積もられた結晶の厚さは約 90 nm にもおよび、これまでの文献上、最高値を得た。

## (論文審査の結果の要旨)

結晶性高分子は、絡み合いや末端効果などにより 100% 結晶化することではなく、多くの場合ナノサイズの結晶領域とアモルファス領域との混合物として存在する。そのため、通常、結晶性高分子材料の融点は、結晶サイズが無限大である場合の理想的な値（平衡融点）よりもかなり低いものとなる。本論文は、汎用性の工業材料であるアイソタクチックポリプロピレン（iPP）を、結晶相とアモルファス相の中間状態（メゾ相）を経由して結晶化させることにより、高融点の単結晶を得ることを目標に、速い温度変化の制御技術、放射光小角・広角 X 線散乱法、偏光解消透過光強度測定、光学顕微鏡観察、示差走査熱量測定を用いて研究した結果をまとめたものであり、得られた成果は次のとおりである。

1. iPP のメゾ相が形成されるのに必要な氷水急冷に匹敵する過酷な冷却過程を放射光施設の X 線ビームライン上や光学顕微鏡ステージ上で再現し、メゾ相形成過程のその場観察に世界に先駆けて成功している。これにより、メゾ相は冷却過程において 35℃ 付近から形成され始め、形成終了時点では透明固体であるにも関わらず、形成過程ではミクロンスケールの密度揺らぎを伴うことを明らかにしている。

2. メゾ相からの定速昇温過程における構造変化を時分割放射光広角 X 線回折により追跡し、その成分解析の結果から各温度における、アモルファス相、メゾ相、結晶相の割合が求められた。同じ昇温過程における示差走査熱量測定の結果と X 線回折により求めた成分間の転移の収支を比較することにより、メゾ相の安定化エネルギーが結晶状態の 75 %であることを明らかにしている。また、iPP と類似のメゾ相を形成するポリブチレン 2,6 ナフタレートに対する同様の測定から iPP の場合に近い 70 % の値を得、結晶性高分子のメゾ相の普遍的特徴を明らかにする上で、重要な知見を与えている。

3. メゾ相からの昇温結晶化過程の偏光解消透過光強度測定において、昇温速度を広い範囲で変化させることにより、60～80 °C/min の条件で結晶子の成長速度が特異的に増大することを見いだしている。また、昇温後の等温過程における結晶の成長に適した条件を精査することにより、長軸で数十ミクロンを有し、平衡融点に非常に近い高融点を示す iPP の巨大単結晶を得ている。

以上、要するに本論文は、メゾ相を経由することによる iPP 巨大単結晶形成法を確立したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。